

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(A utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction)

2.114.718

②1 N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.40827

# ①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

②2 Date de dépôt ..... 15 novembre 1971, à 16 h 35 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 5 juin 1972.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 26 du 30-6-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 10 I 1/00.

⑦1 Déposant : Société dite : ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, résidant  
aux États-Unis d'Amérique.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

⑤4 Composition d'huile combustible.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
16 novembre 1970, n. 90.115 aux noms de Alfred E. Kober et Albert Rossi.*

La présente invention concerne le traitement d'huiles combustibles obtenues comme distillats moyens, contenant certains polymères abaissant le point d'écoulement, en association avec des composés auxiliaires améliorant l'écoulement, solubles dans l'huile, ne contenant pas d'azote.

Le kérosène, qui se comporte comme un solvant pour une cire n-paraffinique, a été traditionnellement un composant des huiles combustibles obtenues comme distillats moyens. Récemment, devant l'ampleur de la nécessité d'utiliser le kérosène dans des carburés-  
10 acteurs, on a réduit la quantité de kérosène utilisée dans les huiles combustibles obtenues comme distillats moyens. En conséquence, ceci a fréquemment requis l'addition d'agents de modification des cristaux de cire, par exemple d'additifs abaissant le point d'écoulement, à l'huile combustible pour compenser le manque de kérosène.

15 Les plus efficaces de ces agents abaissant le point d'écoulement d'huiles de distillation sont les copolymères d'éthylène et de divers autres monomères, par exemple des copolymères d'éthylène et d'esters vinyliques d'acides gras inférieurs tels que l'acétate de vinyle, des copolymères d'éthylène et d'acrylates alkylés, des terpolymères d'éthylène et d'esters vinyliques et de fumarates d'alkyle, des polymères d'éthylène et d'autres oléfines inférieures ou des homopolymères d'éthylène et le polyéthylène chloré.

Bien que ces agents d'abaissement du point d'écoulement, à squelette éthylénique, abaissent très efficacement le point d'écoulement d'une huile de distillation, ils exercent parfois peu ou pas  
25 d'effet sur la grosseur des cristaux de cire. Par conséquent, des cristaux de cire en grosses particules allant d'environ 1 mm à 25,4 mm, dans leurs plus grandes dimensions, peuvent par conséquent être présents dans ces huiles combustibles. Ces grandes particules  
30 tendent à être retenues par les toiles métalliques et par tout autre filtre utilisé normalement sur les camions de livraison et les installations d'entreposage des huiles combustibles, et il en résulte une obturation de ces toiles métalliques et filtres même si la température de l'huile est sensiblement supérieure à son point d'écoulement.  
35

Les substances utilisées antérieurement pour abaisser le point d'écoulement comprennent également des cires naturelles ou

ou des composés azotés. Ce sont des mélanges de copolymères d'éthylène et d'acétate vinylique ou de polymères d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique en association avec des cires microcristallines ou des paraffines normales. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 444 082 décrit l'utilisation de certains composés azotés, de même que le brevet britannique N° 1 140 0171.

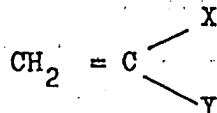
On vient de découvrir que des substances autres que des matières renfermant de l'azote ou des compositions naturelles peuvent être utilisées en vue d'un meilleur comportement des agents améliorant l'écoulement. La nouvelle composition d'huile combustible de la présente invention contient :

- (a) une proportion dominante d'un distillat moyen combustible bouillant dans la gamme de 121 à 99°C, et une portion secondaire d'un système améliorant l'écoulement, contenant :
- (b) comme premier composant, un polymère soluble dans l'huile abaissant le point d'écoulement, ayant une moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  du poids moléculaire de 500 à 50 000, choisi dans le groupe comprenant les composés suivants :

- un polymère d'éthylène,  
 un polymère oléfinique hydrogéné,  
 un polymère oléfinique en  $C_{10}$  à  $C_{18}$ ,  
 un polymère éthylénique halogéné, et  
 un polymère de 3 à 40 moles d'éthylène et d'une mole d'un comonomère copolymérisable choisi dans le groupe comprenant :

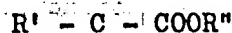
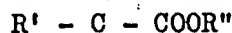
- (i) un ester vinylique d'acide monocarboxylique en  $C_1$  à  $C_{17}$ , de préférence en  $C_2$  à  $C_9$ ,

- (ii) un ester à insaturation éthylénique de formule :



(dans laquelle X est un atome d'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle, Y est un halogène ou un groupe -COOR et R est un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{16}$ , de préférence en  $C_2$  à  $C_8$ , ou un groupe aryle,

- (iii) un composé à insaturation éthylénique de formule :



(dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur et R'' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>16</sub>, de préférence en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>; et

(iv) un hydrocarbure oléfinique en C<sub>3</sub> à C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>;

(c) comme second composant, un composé auxiliaire améliorant l'écoulement, soluble dans l'huile, ne contenant pas d'azote, renfermant au moins un segment polyméthylénique (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> à chaîne droite, n étant égal à 10-30, et portant un substituant volumineux sur ce segment polyméthylénique, choisi dans le groupe comprenant (i) des radicaux hydrocarbonés non polaires sensiblement exempts d'hydrocarbures cycliques saturés et (ii) des radicaux polaires contenant un halogène, de l'oxygène, du soufre ou du phosphore.

Les compositions préférées d'huiles combustibles comprennent des distillats moyens ayant un point d'ébullition compris dans la gamme de 121 à 399°C. Habituellement, la gamme d'ébullition de 10 à 90% du distillat moyen se situe dans la gamme de températures de 121 à 399°C, plus précisément 149 à 371°C.

Un polyéthylène ayant un poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  compris entre 800 et 2500 constitue un polymère éthylénique préféré.

Les polymères oléfiniques hydrogénés comprennent des copolymères hydrogénés d'éthylène et de butadiène, de butadiène et de styrène, de butadiène et d'isoprène, d'éthylène et de styrène, de butadiène et de butène-1, etc. Une composition préférée consiste en polybutadiène hydrogéné ayant un poids moléculaire de 3000.

Lorsque le premier composant est un polymère éthylénique halogéné, il peut s'agir d'un produit que l'on obtient par halogénéation (par exemple chloration ou bromation) du polymère. En particulier, le polymère halogéné peut contenir 2 à 30 %, de préférence 5 à 15 % en poids d'halogène. Un polymère oléfinique halogéné préféré est le polyéthylène chloré, contenant typiquement 10 à 30 %, par exemple 20 % en poids de chlore.

Dans la forme préférée de réalisation, le polymère est un copolymère d'éthylène et d'un second monomère copolymérisable contenant 3 à 40 moles d'éthylène par mole de comonomère copolymérisable, et le cas échéant, une ou plusieurs moles d'un autre monomère copolymérisable. Le comonomère peut être un ester vinylique

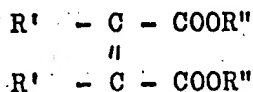
d'un acide monocarboxylique tel que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou le caprylate de vinyle. Le comonomère peut aussi être un ester à insaturation éthylénique de formule:



(dans laquelle X est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle inférieur en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ , ou un groupe aryle, et Y est un halogène ou un groupement -COOR dans lequel R est un groupe alkyle, de préférence en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{16}$ , notamment en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ , ou un groupe aryle). Des exemples de ces esters comprennent les acrylates tels que l'acrylate méthylique, l'acrylate isobutylique, le chloracrylate méthylique, le bromacrylate éthylrique; les méthacrylates tels que le méthacrylate méthylique ou le méthacrylate isobutylique; le chlorure de vinyle; ou le chlörure de vinylidène.

Le comonomère préféré est l'acrylate d'isobutyle et le polymère préféré est le copolymère contenant 3 à 40 moles d'éthylène par mole d'acrylate isobutylique ayant un poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  de préférence compris entre 1500 et 15 000.

Lorsque le comonomère est un composé à insaturation éthylénique de formule :



25 (dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, par exemple un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$  et R'' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de préférence 1 à 16 atomes de carbone), les matières préférées sont l'acide fumarique, l'acide maléique, le fumarate monométhylique, le maléate de diisopropyle ou le fumarate de dilauryle.

Lorsque le comonomère polymérisé avec l'éthylène est un hydrocarbure oléfinique en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{18}$ , le comonomère préféré est le propylène. Les copolymères d'éthylène-propylène contenant 5 moles d'éthylène par mole de propylène, ayant un poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  compris entre 1500 et 15 000, par exemple égal à 5000, sont très préférables. D'autres exemples de comonomères comprennent le butène-1, le pentène-1, le 4-méthyl-pentène-1, l'heptène-1, le 4-méthyl-hexène-1 ou le décène-1.

Le second composant de la composition peut être un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un ester, un acide (y compris un anhydride), un éther, une cétone, etc.

Le second composant contient au moins un segment polyéthylénique  $(CH_2)_n$  dans lequel  $n$  est égal à 10-30, de préférence à 14-24. Ces segments peuvent comprendre habituellement ceux qui dérivent de groupes tels que hexadécyle, octadécyle, pentacosyle, etc.

La molécule peut renfermer un substituant volumineux, c'est-à-dire un substituant qui termine ou interrompt la chaîne (disposé par exemple entre deux chaînes adjacentes ou constituant une chaîne latérale portée par une autre chaîne). Le substituant volumineux peut être un substituant à configuration discontinue ou stérique, formant une enveloppe non continue le long de la molécule. Des exemples de substituents volumineux comprennent des noyaux aromatiques tels que phényle, la double liaison, un halogène tel que le radical chlore, bromo, etc., un atome d'oxygène renfermé dans un résidu d'acide, d'anhydride, d'alcool ou d'ester, des éthers, comme dans des radicaux polyoxyéthyléniques, etc.

On préfère les composés qui totalisent 12 à 200 atomes de carbone, de préférence 30 à 125 atomes de carbone, portant au moins l'un des groupes à chaîne droite en  $C_{10}$  à  $C_{30}$  et constituant :

(1) des composés alkylaromatiques, tels que ceux qui portent 1 à 4 groupes alkyle ayant chacun 1 à 30 atomes de carbone et dont l'un est un groupe alkyle en  $C_{10}$  à  $C_{30}$ , pour chaque cycle aromatique qui peut comporter 1 à 3 noyaux, par exemple benzène, naphthalène, anthracène, etc. Des exemples de ces composés comprennent le phénylpentadécane, le dodécyltoluène et le tétradécyltoluène.

(2) des hydrocarbures halogénés ayant un à quatre atomes d'halogène par molécule, ces hydrocarbures pouvant avoir une chaîne droite ou ramifiée et pouvant être aliphatiques, alkaryliques, etc., y compris les hydrocarbures alkylaromatiques de (1) ci-dessus et les acides de (3) ci-dessous. Des exemples de ces composés comprennent la cire chlorée, le 21-chlorodotétracontane et le bromure d'alkyle ( $C_{30+}$ ).

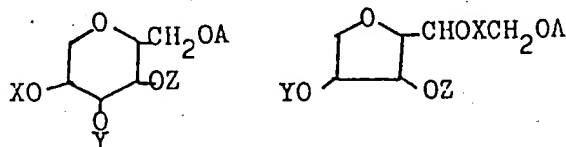
(3) des acides et leurs anhydrides, portant 1 à 3 groupes carboxyliques, qui peuvent être des groupes aliphatiques, aryliques, alkaryliques, cycloaliphatiques, etc. Des exemples de ces composés

comprennent les anhydrides d'acide octadécylsuccinique, l'acide béhénique et les anhydrides alcényliques ( $C_{22}-C_{28}$ ) de l'acide succinique.

- (4) des esters tels que ceux des acides définis en (3) ci-dessus et de préférence des esters d'acides gras en  $C_2$  à  $C_{26}$ , de préférence à chaîne droite et saturés, avec des alcools portant 1 à 6 groupes hydroxy dont l'un au moins a été estérifié, cet alcool contenant 1 à 30 atomes de carbone et pouvant être un alcool aliphatique à chaîne droite ou ramifiée, arylique, alkarylique, etc.
- 10 Des alcools particulièrement intéressants comprennent les sorbitols, les mannitols, etc., y compris leurs formes mono-déshydratées telles que le sorbitanne, etc. Les esters préférés comprennent les suivants :

- 15           monopalmitate de sorbitanne  
             monostéarate de sorbitanne  
             tristéarate de sorbitanne  
             laurate de sorbitol  
             stéarate de sorbitol  
             tétrastéarate de pentaérythrityle  
20           monooléate de sorbitanne  
             laurate de saccharose  
             oléate de sorbitol  
             tristéarine, et  
             adipate de dibéhényle.

- 25           On préfère les esters de sorbitanne, notamment ceux qui renferment les structures suivantes :



Sous la forme couramment disponible, ces compositions peuvent consister en un mélange de ces deux formules dans lesquelles A, X, Y et Z peuvent représenter :

- 30           (a) un résidu d'acide gras à longue chaîne, par exemple stéarate, laurate, palmitate, etc., ou :
- (b) de l'hydrogène, ou
- (c) un résidu polyéthoxy tel que  $-(CH_2CH_2O)_{20}H$ , l'un au moins des symboles A, X, Y et Z désignant autre chose que de l'hy-

drogène ou le radical polyoxyéthylène  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ . Des exemples de compositions disponibles peuvent contenir les composés suivants : monostéarate de sorbitanne, tristéarate de sorbitanne, tristéarate de polyoxyéthylène (20)-sorbitanne.

- 5 (5) des polyéthers ou des matières alcoxylées, dans lesquelles 1 à 30 groupes alkoxy en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_{26}$  tels qu'oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, oxyde de docosanyl-alpha-oléfine, sont attachés à un autre radical, par exemple les acides de (3) ci-dessus ou les alcools de (4), à savoir des alcools en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$
- 10 portant 1 à 6 atomes d'hydrogène. On mentionne, par exemple, le stéarate de polyoxyéthylène (8), le laurate de polyoxyéthylène (8), l'éther de polyoxyéthylène (20)-stéaryle, le tristéarate de polyoxyéthylène (20)-sorbitanne, le trioléate de polyoxyéthylène (20)-sorbitanne, le stéarate de polyéthylène-glycol et l'éther
- 15 méthyllique de stéarate de polyéthylène-glycol.

Les nombres données entre parenthèses indiquent le nombre moyen de groupes oxyéthyléniques par molécule.

Un polyéther préféré peut répondre à la formule

$\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{2-20}\text{OH}$ , dans laquelle R est un groupe stéaryle.

- 20 (6) des hydrocarbures aliphatiques insaturés contenant 1 à 4 liaisons à insaturation éthylénique, par exemple le 19-octatriacontène.

- (7) des dérivés de (6) ci-dessus, dans lesquels une réaction ultérieure porte sur une ou plusieurs des liaisons insaturées,
- 25 à savoir :

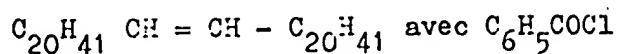
(a) acylation avec des halogénures d'acyle, dans laquelle l'hydrocarbure aliphatique insaturé de (6) est amené à réagir avec une à quatre moles d'un halogénure d'acyle

- 30  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{Cl}$ , dans la formule duquel -R est un groupe hydrocarboné en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{20}$ , à savoir un groupe aliphatique à chaîne droite ou ramifiée, aromatique, alkylaromatique, etc.

- Un groupe de produits présentant un intérêt particulier peut consister en produits préparés par une acylation du type
- 35 de Friedel-Crafts (de préférence en présence de chlorure d'aluminium) d'oléfines internes symétriques à longue chaîne (par exemple contenant plus de 30 atomes de carbone), avec un halogé-



nure d'acyle, par exemple la réaction de



Des exemples de cétones comprennent les produits de réaction entre le 21-dotétracontène et le chlorure de benzoyle, une oléfine interne en  $C_{42}-C_{56}$  et le chlorure de benzoyle et le 11-docosène et le chlorure de benzoyle.

(b) halogénéation ou hydrohalogénéation, notamment chloration et bromation, pour former des dérivés du type indiqué ci-dessus, dans lesquels l'halogène ou un gaz halogénhydrique, par exemple HCl, est ajouté à au moins l'une des doubles liaisons à insaturation éthylénique. (8) Un dérivé saturé d'alcanol en  $C_{10}$  à  $C_{26}$ , par exemple des esters d'acides de (3) ; et des polyéthers des composés alkoxyliques de (5).

Le premier et le second composant particulier et leurs proportions relatives peuvent varier en fonction des propriétés de l'huile combustible. Habituellement, la formulation peut contenir 1 à 99 %, de préférence 4 à 97 % du premier composant, le reste étant formé par le second composant.

Les nouvelles compositions d'huiles combustibles peuvent contenir les proportions suivantes d'ingrédients (par 100 parties d'huile) :

Composant	Gamme large	Gamme préférée
Premier composant	0,001-0,5	0,005-0,3
Deuxième composant	0,001-0,5	0,005-0,3

Dans la forme préférée de réalisation, le premier et le second composant peuvent être utilisés sous la forme d'un concentré dans un solvant-diluant qui est soluble dans l'huile à laquelle le concentré doit être ajouté. Par exemple, ces concentrés peuvent contenir 5 à 70 parties, de préférence 10 à 50 parties, par exemple 40 parties des premier et second composants dans 0 à 100 parties de solvant-diluant. Le solvant-diluant peut être un liquide inerte dans lequel les premier et second composants sont solubles ou dispersibles.

Bien que chacun des premier et second composants de la composition puisse être formulé séparément dans le solvant-diluant, on préfère les formuler comme concentré dans un seul sol-

vant-diluant ; et dans la forme préférée de réalisation, le solvant-diluant peut être l'huile à laquelle la composition doit être ajoutée. Ce solvant peut être en particulier une substance telle que le solvant neutre 325, qui est une base  
5 légère pour huile lubrifiante, un gas-oil de distillation sous vide, un naphta aromatique lourd, le kérosène ou une huile de chauffe obtenue par distillation.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut ajouter les premier et second composants, (soit successi-  
10 vement, soit simultanément) à l'huile, et mélanger de manière à former une composition d'huile du pétrole. Le mélange peut être effectué en continu ou en discontinu. Par exemple, ces formulations peuvent être préparées par addition de la quantité appropriée des agents améliorant l'écoulement à une masse de l'huile à une  
15 température atteignant 149°C, de préférence supérieure à 36°C. Lorsque les premier et second composants sont ajoutés sous la forme d'un concentré dans le solvant-diluant, la température préférée peut aller de 16 à 93°C; par exemple, elle peut être de 54°C. Lorsque les premier et second composants sont ajoutés,  
20 sans solvant-diluant, la température préférée peut aller de 66 à 149°C; par exemple, elle peut être égale à 93°C.

Selon une particularité du nouveau procédé de l'invention, beaucoup des premiers composants, à savoir les agents solubles dans l'huile abaissant le point d'écoulement, peuvent souvent  
25 n'apporter qu'une amélioration légère ou tout juste acceptable des propriétés d'écoulement, lorsqu'on les utilise seuls dans le cas de combustibles "difficiles" ou "non sensibles" tels que certains des combustibles européens couramment disponibles, par exemple un distillat combustible caractérisé par une fraction  
30 de 10 % ayant un point d'ébullition de 195°C, une fraction de 90 % ayant un point d'ébullition de 284°C, un point d'aniline de 73°C, un point d'écoulement de -15°C et un point de trouble de -3,3°C, (combustible C).

Attendu que le second composant peut normalement être une  
35 substance qui, généralement, améliore peu ou pas les propriétés d'écoulement, on ne peut s'attendre à ce qu'il soit capable de favoriser la capacité d'amélioration de l'écoulement du premier

composant.

L'aptitude de la combinaison de la présente invention à donner des résultats remarquables dans la mise en pratique de la présente invention peut varier en fonction du combustible particulier et de la combinaison particulière. Normalement, les meilleurs résultats peuvent être obtenus lorsque le combustible est généralement reconnu comme un combustible difficile, c'est-à-dire non sensible à l'action des agents antérieurs améliorant l'écoulement et/ou lorsque l'agent améliorant l'écoulement (ce qui peut être satisfaisant pour des combustibles "normaux") ne parvient pas, pour quelque raison inexplicée, à produire l'effet désiré dans l'huile combustible particulière.

Les huiles combustibles de distillation moyenne qui peuvent être traitées au moyen du procédé de la présente invention peuvent couramment avoir une fluidité, avant le traitement, de 0 à 20 %, par exemple de 0 à 10 %, notamment 5 %, mesurée au moyen d'un essai normal, appelé ci-après "Enjay Programmed Fluidity Test". Cet essai peut être conduit dans un dispositif cylindrique en forme de verre de montre, ayant une chambre supérieure et une chambre inférieure séparées par une cloison délimitant un orifice capillaire, lequel a un diamètre de 2,54 mm. On verse 40 ml de l'huile dans la chambre inférieure et on refroidit ensuite le dispositif contenant l'huile à partir d'une température inférieure de 5,5°C à son point de trouble ASTM, à une vitesse de 2,2°C par heure, jusqu'à une température inférieure de 5,5°C à son point de trouble. On inverse la position du dispositif, ce qui permet à l'huile à présent trouble de s'écouler par gravité dans la chambre inférieure vide. On note le pourcentage en volume de l'huile franchissant l'orifice en trois minutes. Si la cire forme de grands cristaux, elle obture naturellement l'orifice et ralentit l'écoulement de l'huile. Au contraire, de petits cristaux donnent un écoulement correct.

Une autre méthode que l'on peut utiliser pour déterminer l'écoulement d'un distillat moyen est l'essai de détermination du point d'obturation d'un filtre à basse température ou "Cold Filter Plugging Point Test" (CFPP). Cet essai est effectué d'après le mode opératoire décrit en détail dans le "Journal of

the Institute of Petroleum", volume 52, N° 510, Juin 1966, pages 173-185. En bref, l'essai de détermination du point d'obturation d'un filtre à basse température est effectué avec un échantillon de 45 ml de l'huile à expérimenter, qu'on refroidit dans un bain  
5 maintenu à environ  $-54^{\circ}\text{C}$ . Pour chaque baisse de température de  $1,1^{\circ}\text{C}$ , à partir d'une température de  $2,2^{\circ}\text{C}$  au-dessus du point de trouble, l'huile est soumise à un essai au moyen d'un dispositif consistant en une pipette à l'extrémité inférieure de laquelle est attaché un entonnoir inversé. En travers de l'em-  
10 bouchure de l'entonnoir est tendue une toile métallique à maille d'environ 0,040 mm d'ouverture, couvrant une surface d'environ  $2,9\text{ cm}^2$ . On applique un vide d'environ 177,8 mm d'eau à l'extrémité supérieure de la pipette au moyen d'une conduite à vide, cependant qu'on immerge la toile métallique dans l'échantillon  
15 d'huile. En raison du vide, de l'huile est attirée à travers la toile métallique et monte dans la pipette jusqu'à un repère indiquant un volume de 20 ml d'huile. On répète l'essai chaque fois que la température s'est abaissée de  $1,1^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à ce que l'huile ne parvienne pas à remplir la pipette jusqu'au repère  
20 indiqué ci-dessus, par suite de l'obturation de la toile métallique par des cristaux de cire. Les résultats de l'essai sont donnés comme "limite effective" ou exprimés par le point d'obturation du filtre à basse température, qui est la température en degrés centigrades à laquelle l'huile ne parvient plus à remplir  
25 la pipette dans le temps prescrit.

Dans les exemples suivants, de même que partout ailleurs dans le présent mémoire, toutes les parties sont exprimées en poids. Dans ces exemples, on expérimente les huiles obtenues comme distillats moyens (qui sont ou bien isensibles, ou bien peu  
30 sensibles aux agents antérieurs améliorant l'écoulement) :

Combustible A - Huile de chauffe N° 2. Il s'agit d'une huile consistant en un distillat moyen ayant un point d'ébullition initial de  $190^{\circ}\text{C}$ , une fraction de 10 % bouillant à  $216^{\circ}\text{C}$ , une fraction de 90 % bouillant à  $299^{\circ}\text{C}$ , un point d'ébullition  
35 final de  $323^{\circ}\text{C}$ , un point de trouble de  $-19^{\circ}\text{C}$ , un point d'écoulement de  $-21^{\circ}\text{C}$ , un point d'aniline de  $58^{\circ}\text{C}$ , cette huile contenant 3,1 % de cire.

Combustible B - Il s'agit d'une huile combustible consistant en un distillat moyen ayant un point de trouble de  $-21^{\circ}\text{C}$ , un point d'écoulement de  $-23^{\circ}\text{C}$ , un point d'aniline de  $58,3^{\circ}\text{C}$ , une fraction de 10 % bouillant à  $245^{\circ}\text{C}$  et une fraction de 90 %  
5 bouillant à  $291^{\circ}\text{C}$ .

Combustible C - Il s'agit d'une huile combustible européenne consistant en un distillat moyen ayant une fraction de 10 % bouillant à  $195^{\circ}\text{C}$ , une fraction de 90 % bouillant à  $339^{\circ}\text{C}$ , un point d'aniline de  $73,0^{\circ}\text{C}$ , un point d'écoulement de  $-15^{\circ}\text{C}$  et un point  
10 de trouble de  $-3,3^{\circ}\text{C}$ .

Combustible D - Il s'agit d'une huile combustible consistant en un distillat moyen de pétrole européen ayant une fraction de 10 % bouillant à  $195^{\circ}\text{C}$ , une fraction de 90 % bouillant à  $321^{\circ}\text{C}$ , un point d'aniline de  $69,4^{\circ}\text{C}$ , un point d'écoulement de  
15  $-18^{\circ}\text{C}$  et un point de trouble de  $-8,9^{\circ}\text{C}$ .

Combustible E - Il s'agit d'une huile combustible consistant en un distillat moyen de pétrole européen ayant une fraction de 10 % bouillant à  $189^{\circ}\text{C}$ , une fraction de 90 % bouillant à  $312^{\circ}\text{C}$ , un point d'aniline de  $65,8^{\circ}\text{C}$ , un point d'écoulement de  $-23,3^{\circ}\text{C}$   
20 et un point de trouble de  $-14,4^{\circ}\text{C}$ .

Dans chaque exemple de la première série suivante, l'huile combustible consistant en un distillat moyen est expérimentée dans un exemple témoin pour déterminer ses caractéristiques d'écoulement au moyen de l'essai de fluidité intitulé "Enjay  
25 Programmed Fluidity Test". Des compositions typiques de la présente invention contenant des parties égales en poids d'ingrédient actif des premier et second composants sont ajoutées, dans tous les cas, dans les expériences. Dans d'autres exemples témoins, on ajoute au combustible la même quantité totale des  
30 premier et second composants.

Dans ces exemples, les substances abaissant le point d'écoulement des distillats moyens, indiquées ci-après, sont des concentrés d'huile utilisés comme premier composant des compositions, ces concentrés contenant les ingrédients actifs  
35 suivants :

I - Un copolymère d'éthylène et d'acétate vinylique de poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  égal à 2000 environ, contenant environ

38 % en poids d'acétate de vinyle et environ 5 moles d'éthylène par mole d'acétate de vinyle.

II - Un polymère d'éthylène chloré ayant un poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  d'environ 3500 et une teneur en chlore d'environ 20 %.

III - Un polymère consistant essentiellement en éthylène et acrylate d'isobutyle ayant un poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  d'environ 3000 et une teneur en acrylate d'isobutyle d'environ 40 %.

Dans ces exemples, on utilise comme second composant des compositions les composés indiqués ci-après :

1. Tristéarate de polyoxyéthylène (20)-sorbitanne
2. Ether de polyoxyéthylène (2)-stéaryle
3. Ether de polyoxyéthylène (10)-stéaryle
4. Ether de polyoxyéthylène (20)-stéaryle
5. Monopalmitate de sorbitanne
6. Tristéarate de sorbitanne

TABLEAU I

Exemple	premier composant	second composant	Concentration totale	Note d'es- timation
20	1*	I	-	0,10
	2	I	1	0,04
	3	I	2	0,04
	4	I	3	0,04
	5*	II	-	0,10
25	6	II	1	0,10
	7	II	2	0,10
	8	II	3	0,10
	9	II	4	0,10
	10*	III	-	0,10
30	11	III	2	0,10
	12	III	3	0,10
	13	III	4	0,10

\* Témoin.

Dans le tableau précédent, l'huile combustible est le combustible B.

Dans l'exemple 1, la présence dans l'huile de base (combustible B utilisé comme huile de base dans les exemples 1 à 5 13) de 0,10 partie par 100 parties d'huile de base, du premier composant I, donne une note d'estimation de 74, dans l'essai de fluidité "Enjay Programmed Fluidity Test" indiqué ci-dessus, c'est-à-dire que pendant la période d'essai, 74 % du combustible traversent l'orifice. L'huile combustible originelle est notée de 10 0 à 20.

Il est surprenant de constater que l'utilisation d'un total de 0,04 partie du premier composant I et du second composant 1 donne une note d'estimation égale à 100, c'est-à-dire que, bien que la quantité totale d'additif utilisée ne 15 soit que de 40 % de celle que l'on utilise dans l'exemple 1, la quantité d'huile traversant l'orifice dans la période d'essai est de 100 %, au lieu de 74 % dans l'exemple 1.

Bien que cela ne soit pas indiqué sur le tableau, il y a lieu de remarquer que l'utilisation de 0,04 partie de 20 second composant I (et 0 partie de premier composant I) donne une note insuffisante. De même, la comparaison de l'exemple témoin 5 avec les exemples expérimentaux 6-9 révèle que les propriétés d'écoulement peuvent être plus que doublées par la pratique de la présente invention. Une comparaison entre l'exemple 25 témoin 10 et les exemples expérimentaux 11-13 révèle des améliorations remarquables identiques.

Dans la série suivante d'exemples, les propriétés d'écoulement des combustibles C, D et E sont examinées au moyen de l'essai CIPP indiqué ci-dessus. Dans chaque exemple, la 30 quantité totale de premier et second composant ajoutés est de 0,015 partie par 100 parties de combustible. La note d'estimation de l'essai est exprimée par la température (°C) à laquelle l'huile ne s'écoule plus.

TABLEAU II

	Exemple	premier composant	Second composant	Combustible	Estimation, °C
	14*	I	-	C	-6,7
5	15	I	5	C	-14,4
	16	I	6	C	-11,1
	17	I	1	C	-10,0
	18	I	3	C	-12,2
	19	I	4	C	- 8,9
10	20*	I	-	D	-12,2
	21	I	5	D	-16,7
	22	I	6	D	-15,6
	23	I	1	D	-16,7
	24	I	2	D	-15,6
15	25	I	3	D	-17,8
	26	I	4	D	-14,4
	27*	I	-	E	-16,7
	28	I	5	E	-22,2
	29	I	6	E	-20,0
20	30	I	1	E	-20,0
	31	I	2	E	-21,1
	32	I	3	E	-24,4
	33	I	4	E	-22,2
	34*	III	-	D	-16,7
25	35	III	4	D	-18,9
	36*	III	-	E	-20,0
	37	III	5	E	-22,2
	38	III	6	E	-22,2
	39	III	1	E	-22,2
30	40	III	2	E	-22,2
	41	III	3	E	-22,2
	42	III	4	E	-22,2

Estimation d'huiles ne contenant pas d'additif

	Huile	Estimation
35	C	-3,3
	D	-11,1
	E	-24,4

\* Témoin



Il ressort du tableau précédent que la nouvelle technique de la présente invention permet d'obtenir des résultats inattendus. L'huile de base C a une note (en l'absence des premier et second composants) de  $-3,3^{\circ}\text{C}$ . Dans l'exemple 14, la présence dans  
5 l'huile de base (huile C) de 0,015 partie par 100 parties d'huile de base donne une note de  $-6,7^{\circ}\text{C}$ . L'addition de la même quantité totale (de mélange à 50-50 en poids) de premier composant I et de second composant 5 (exemple 15) abaisse avantageusement la note à  $-14,4^{\circ}\text{C}$ .

10 On peut observer une amélioration du même ordre en comparant les exemples témoins 20 et 27 avec les exemples expérimentaux qui suivent immédiatement chacun de ces exemples. En raison de la nature particulière, très variable et totalement inattendue des combustibles difficiles, il n'est pas toujours  
15 possible de prédire le degré d'amélioration que l'on peut atteindre. Par exemple, la combinaison I-4 semble n'apporter que peu d'amélioration dans le cas des combustibles C et D (exemples 19 et 26) ; mais elle donne une amélioration notable avec le combustible E (exemple 33). Ainsi, il est surprenant de constater  
20 que l'invention permet d'obtenir de nettes améliorations d'huiles qui ne sont pas sensibles à un premier composant donné, utilisé seul comme additif.

Dans chacun des exemples de la seconde série, indiqués ci-après, l'huile combustible, consistant en un distillat moyen,  
25 est expérimentée dans un exemple témoin pour déterminer ses caractéristiques d'écoulement au moyen de l'essai de fluidité "Enjay Programmed Fluidity Test" indiqué ci-dessus. Des compositions typiques de la présente invention contenant des parties égales en poids d'ingrédient actif des premier et second  
30 composants, sont ajoutées dans les essais expérimentaux. Dans un premier exemple témoin (exemple 43), on ajoute au combustible la même quantité totale du premier composant seulement.

Dans ces exemples, on utilise comme premier composant des compositions le concentré d'agent abaissant le point d'écou-  
35 lement contenant l'ingrédient actif suivant :

I - Un copolymère d'éthylène et d'acétate vinylique de poids moléculaire moyen  $\bar{M}_n$  égal à 2000 environ, contenant environ

38 % en poids d'acétate de vinyle et environ 5 moles d'éthylène par mole d'acétate vinylique.

5 Sur le tableau suivant, on a récapitulé pour chaque exemple le second composant (utilisé sous la forme d'un mélange à 50 %-50 % en poids par rapport au poids total d'additif, par 100 parties d'huile, avec le premier composant indiqué) et la note d'estimation. Cette note est donnée sur la base des résultats de l'essai de fluidité "Enjay Programmed Fluidity Test", indiqué ci-dessus. Pour les essais qui donnent un résultat positif, 10 la note d'estimation est exprimée par un pourcentage.

TABLEAU III

Exemple		Second composant	Poids total des premiers et seconds composants	
			0,04	0,02
5	43*	Néant	100	<50
	44	21-dotétracontène	-	98
	45*	Dotétracontane	40	<40
	46	21-dotétracontyl-toluène	90	
	47	Oléfine interne en C <sub>42-56</sub>	98	
10	48	19-octatriacontène	100	
	49	21-bromodotétracontane	100	100
	50	21-chlorodotétracontane	-	100
	51	Chlorure d'alkyle secondaire en C <sub>42-56</sub>	98	
15	52	Tristéarine	100	
	53	Monopalmitate de sorbitanne	98	98
	54	Monostéarate de sorbitanne	92	98
	55	Tristéarate de sorbitanne	100	98
	56	Stéarate de sorbitol	100	100
20	57	Monostéarate-benzoate de sorbitanne	98	73
	58	Anhydride d'acide octadécyl-succinique	84	80
	59	Ether de polyoxyéthylène (20)-stéaryle	85	77
25	60	Ether de polyoxyéthylène (10)-stéaryle	95	98
	61	Tristéarate de polyoxyéthylène (20)-sorbitanne	98	98
30	62	Stéarate de polyéthylène-glycol	80	
	63	Ether méthylique de stéarate de polyéthylène-glycol	100	
35	64	21-dotétracontène/chlorure de benzoyle	100	85
	65	21-dotétracontène/chlorure de sébacoyl	100	
	66	Oléfine interne en C <sub>42-56</sub> /chlorure de benzoyle	92	

40 \* Témoin.

Il ressort du tableau donné ci-dessus que le nouveau procédé de la présente invention permet d'obtenir des résultats inattendus.

Ainsi, dans l'exemple 43, la présence dans l'huile de base (combustible A) de 0,04 partie par 100 parties d'huile de base, du premier composant I seul, donne une note égale à 100, dans l'essai de fluidité "Enjay Programmed Fluidity Test" indiqué ci-dessus, c'est-à-dire que dans la période d'essai, 100 % du combustible traversent l'orifice. (L'huile combustible d'origine aurait une note de 0 à 20). Lorsque la concentration du composant I est de 0,02 partie, l'huile de base échoue dans cet essai, c'est-à-dire qu'une quantité inférieure à environ 75 % traverse l'orifice. L'essai du combustible A avec le second composant (B) seul à de fortes concentrations (même jusqu'à 0,1 %), se traduit par un échec. Par exemple, le composant de l'exemple 64 obtient la note 0 dans l'essai à une concentration de 0,1, lorsqu'il est utilisé seul.

Il est surprenant de constater (comme dans l'exemple 47) que l'utilisation d'un total de 0,04 partie de premier composant I et de second composant obtient une note de 98, c'est-à-dire bien que la quantité totale de premier composant actif que l'on utilise soit la même que la concentration à laquelle l'essai est négatif dans l'exemple 43. La quantité d'huile traversant l'orifice dans la période d'essai est de 98 %, en contraste avec une valeur inférieure à 50 % dans l'exemple 43. Par conséquent, bien que le second composant soit inactif lorsqu'il est seul, il donne de façon inattendue de meilleurs résultats.

De même, une comparaison de l'exemple témoin 43 avec les exemples expérimentaux 49, 50, 56, 61, 63, etc., révèle que les propriétés d'écoulement peuvent être sensiblement améliorées par la pratique de l'invention. On a également constaté, par exemple, que l'utilisation de quantités moindres (par exemple 0,01 partie, au total, des premier et second composants de l'exemple 50) obtient une note égale à 100 dans l'essai de fluidité intitulé "The Enjay Programmed Fluidity Test". Ceci indique qu'on obtient une amélioration d'un facteur 4 au moins.

Dans le cas d'une huile de chauffe, on peut constater que l'essai de fluidité est significatif, tandis qu'avec une huile

diesel, on peut constater qu'un essai CFPP est singificatif, c'est-à-dire que le test de détermination d'une huile donnée peut dépendre de ce que les problèmes le plus fréquemment associés avec l'huile se manifestent, parce que l'huile doit  
5 passer dans un petit tube (comme dans le cas d'une huile de chauffe, ou à travers une toile métallique, comme dans le cas d'une huile diesel.

D'une façon générale, l'agent polymère abaissant le point d'écoulement, c'est-à-dire le premier composant, est relativement  
10 coûteux, tandis que le second composant peut être moins coûteux. Comme indiqué précédemment, la combinaison des premier et second composants avantage souvent le comportement, notamment dans le cas d'huiles combustibles qui, normalement, réagissent peu à l'agent polymère abaissant le point d'écoulement, considéré individuelle-  
15 ment. En outre, cette combinaison offre aussi fréquemment un avantage économique, même dans le cas d'huiles qui sont très sensibles à l'agent polymère améliorant l'écoulement, en permettant simplement de remplacer une partie du premier composant polymère coûteux par le second composant moins coûteux, tout  
20 en permettant encore d'obtenir le comportement désiré.

En outre, on peut souvent obtenir également de plus bas points d'écoulement, conformément à l'invention, en utilisant la combinaison des premier et second composants, ces points d'écoulement étant inférieurs à ceux que l'on obtient au moyen  
25 d'une quantité égale de l'un ou l'autre des composants indiqués ci-dessus.

REVENDICATIONS

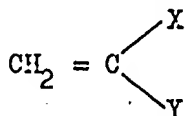
1. Composition d'huile combustible, caractérisée par le fait qu'elle contient :

(a) une proportion dominante d'un combustible consistant en un distillat moyen bouillant dans la gamme de 121 à 399°C et une proportion secondaire d'un système améliorant l'écoulement, comprenant :

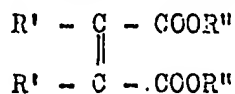
(b) comme premier composant, un polymère soluble dans l'huile, abaissant le point d'écoulement, ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire  $\bar{M}_n$  de 500 à 50 000, choisi dans le groupe comprenant :

- un polymère éthylénique,
- un polymère oléfinique hydrogéné,
- un polymère oléfinique en  $C_{10}$  à  $C_{18}$ ,
- un polymère éthylénique halogéné, et
- un polymère de 3 à 40 moles d'éthylène et d'une mole d'un comonomère copolymérisable choisi dans le groupe comprenant
  - (i) un ester vinylique d'un acide monocarboxylique en  $C_1$  à  $C_{17}$  ;
  - (ii) un ester à insaturation éthylénique de formule :

20



- (dans laquelle X est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle, Y est un atome d'halogène ou un groupe -COOR et R est un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{16}$  ou un groupe aryle ;
- (iii) un composé à insaturation éthylénique de formule :



- (dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur et R'' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{16}$ ) et

(iv) un hydrocarbure oléfinique en  $C_3$  à  $C_{18}$ , et

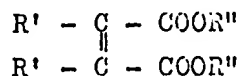
(c) comme second composant, un composé auxiliaire non azoté, soluble dans l'huile, améliorant l'écoulement, contenant au moins un segment polyméthylénique  $(\text{CH}_2)_n$  à chaîne droite, dont n est égal à 10-30 et un substituant volumineux porté par le segment polyméthylénique, choisi dans le groupe comprenant :

(i) des radicaux hydrocarbonés non polaires sensiblement exempts d'hydrocarbures cycliques saturés ; et

(ii) des radicaux polaires contenant un halogène, de l'oxygène, du soufre ou du phosphore.

5 2. Composition d'huile combustible suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier composant est un copolymère d'éthylène et d'acétate vinylique ou d'acrylate isobutylique.

10 3. Composition d'huile combustible suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le produit des composants est un copolymère d'éthylène et d'un composé de formule :



15 dans laquelle R' et R'' désignent de l'hydrogène ou des groupes alkyle.

4. Composition d'huile combustible suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier composant est un polymère éthylénique chloré.

20 5. Composition d'huile combustible suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le second composant est un ester de sorbitanne.

6. Composition d'huile combustible suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le second composant est un ester polyoxyéthylénique de sorbitanne, de  
25 préférence le tristéarate de polyoxyéthylène (20)-sorbitanne.

7. Composition d'huile combustible suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le premier composant et le second composant sont présents chacun en quantité de 0,001 à 0,5 partie.

30 8. Composition d'huile combustible, caractérisée par le fait qu'elle contient (a) une proportion dominante d'un combustible consistant en un distillat moyen bouillant dans la gamme de 121-399°C ; et une proportion secondaire d'un système améliorant l'écoulement, contenant : (b) 0,001 à 0,5 partie en poids  
35 d'un copolymère d'éthylène et d'acétate vinylique et (c) 0,001 à

0,5 partie en poids d'un ester de sorbitanne.

9. Composition destinée à être utilisée comme agent améliorant l'écoulement, caractérisée par le fait qu'elle contient 0 à 100 parties d'un solvant-diluant inerte et 10 à 70 parties
- 5 du système améliorant l'écoulement, suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Composition destinée à être utilisée comme agent améliorant l'écoulement, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,001 à 0,5 partie en poids du système améliorant l'écoulement
- 10 suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.